

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000144041  
PUBLICATION DATE : 26-05-00

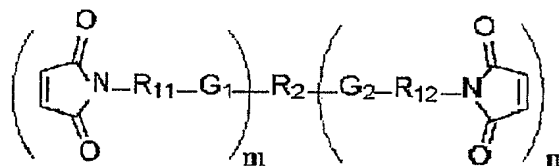
APPLICATION DATE : 13-11-98  
APPLICATION NUMBER : 10322737

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : SAKURAI MIYA;

INT.CL. : C09D135/00 C09D 5/00 // C08F 22/40  
C08F290/06

TITLE : ACTIVE ENERGY BEAM CURABLE  
COMPOSITION CONTAINING  
MALEIMIDE DERIVATIVE FOR  
SURFACE COATING OF WOODEN  
MATERIAL AND CURING OF THE  
COMPOSITION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an active energy beam curable composition curable with a practical and usual light intensity and exposed dose without using a general- purpose photopolymerization initiator which may cause malodor upon curing, and having excellent adherence to a wooden material by incorporating a maleimide derivative of a specified structure.

SOLUTION: An active energy beam curable composition for surface coating of a wooden material is obtained by containing a maleimide derivative represented by the formula (wherein (m) and (n) are each an integer of 0-6, and m+n is an integer of 1-6; R11 and R12 are each a hydrocarbon bond comprising an aliphatic group or an aromatic group; G1 and G2 are each an ether bond, an ester bond, a urethane bond, and a carbonate bond; R2 is a polyether coupling chain or its residue obtained by bonding an aliphatic group and an aromatic group with an ether linkage, a polyester coupling chain or its residue bound with an ester linkage, a polyurethane coupling chain or its residue bound with a urethane linkage, or a polycarbonate coupling chain or its residue bound with a carbonate linkage, and its average molecular weight is 40-100,000).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-144041  
(P2000-144041A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 135/00		C 0 9 D 135/00	4 J 0 2 7
5/00		5/00	C 4 J 0 3 8
// C 0 8 F 22/40		C 0 8 F 22/40	4 J 1 0 0
290/06		290/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平10-322737

(22) 出願日 平成10年11月13日 (1998. 11. 13)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 宮川 篤

千葉県四街道市美しが丘2-3-1

(72) 発明者 阿部 庸一

千葉市原市八幡2181-1-404

(72) 発明者 桜井 美弥

千葉県佐倉市大崎台1-28-1-A-212

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

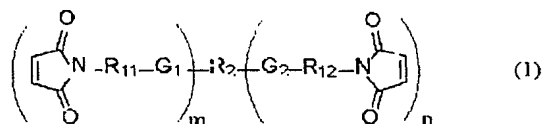
(54) 【発明の名称】 マレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物及び該組成物の硬化方法

(57) 【要約】

【課題】 光重合開始剤を使用せず、実用的な光強度／照射量で硬化し、木質材に対する付着性に優れた木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物及びその硬化方法を提供すること。

【解決手段】 一般式(1)

【化1】



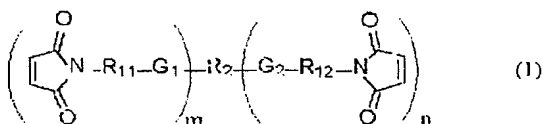
(m, n: 0~6, m+n: 1~6, R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub>: 脂肪族基、芳香族基からなる炭化水素結合、G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>: 結合、結合、結合、R<sub>2</sub>: 脂肪族基及び又は芳香族基が(a) 結合、(b) 結合、(c) 結合、(d) 結合で結ばれた平均分子量40~100,000の(A)( ) 連結鎖／残基、(B)( ) 連結鎖／残基、(C)( ) 連結鎖／残基、(D)( ) 連結鎖／残基)で表わされるマレイミド誘導体を含有する木

質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式(1)

## 【化1】



(式中、 $m$ 及び $n$ は、各々独立した0～6の整数を表わすが、 $m+n$ が1～6の整数を表わす。 $\text{R}_{11}$ 及び $\text{R}_{12}$ は、各々独立して、脂肪族基又は芳香族基からなる炭化水素結合を表す。 $\text{G}_1$ 及び $\text{G}_2$ は各々独立してエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合又はカーボネート結合を表わす。 $\text{R}_2$ は、脂肪族基又は芳香族基が(a)エーテル結合、(b)エステル結合、(c)ウレタン結合及び(d)カーボネート結合からなる群から選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量40～100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基、(B)(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)エステル残基、(C)(ポリ)ウレタン連結鎖又は(ポリ)ウレタン残基あるいは(D)(ポリ)カーボネート連結鎖又は(ポリ)カーボネート残基を表わす。)で表わされるマレイミド誘導体を含有することを特徴とする木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】  $\text{R}_{11}$ 及び $\text{R}_{12}$ は、各々独立して、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基及び④シクロアルキルアルキレン基からなる群から選ばれる炭化水素結合であり、 $\text{G}_1$ 及び $\text{G}_2$ は、各々独立して $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ で表わされるエステル結合であり、 $\text{R}_2$ は、①直鎖アルキレン基、②分枝アルキレン基、③水酸基を有するアルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基及び⑥アリールアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1つの有機基が(a)エーテル結合及び(b)エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量100～100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基あるいは(B)(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)エステル残基であるマレイミド誘導体を含有する請求項1記載の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項3】  $\text{R}_2$ が、①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基又は③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基及び④又は⑤アリール基を含む繰返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基であるマレイミド誘導体を含有する請求項2記載の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項4】  $\text{R}_2$ が、①炭素原子数2～24の直鎖ア

ルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基又は③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基を含む繰返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基であるマレイミド誘導体を含有する請求項2記載の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項5】 (I)請求項1記載の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体及び

(II)マレイミド基と共重合性を有する化合物を含有することを特徴とする木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項6】 マレイミド基と共重合性を有する化合物が(b-1)アクリロイル基を有する化合物又はメタクリロイル基を有する化合物及び(b-2)ビニルエーテル基を有する化合物から成る群から選ばれる1種以上の化合物である請求項5記載の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項7】 木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を木質材表面に塗布した後、活性エネルギー線を照射して当該組成物を硬化させて木質材表面に硬化皮膜を形成する方法において、当該組成物として請求項1～6のいずれか1項に記載の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を用いることを特徴とする木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法。

【請求項8】 活性エネルギー線が紫外線である請求項7記載の硬化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に関し、更に詳しくは、汎用の光重合開始剤の不存在下で実用的な照射量の紫外線によって硬化するマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物及び該活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】紫外線、可視光線や電子線などの活性エネルギー線により重合する活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化が速いという利点を有し、木材表面の被覆材等として広く利用されている。本発明においては、天然に産出する木材を加工した単板及び合板、集成材、単板積層材、強化積層材、パーティクルボード、繊維板等、木材繊維を利用した基材を纏め、木質材と総称する。木質材表面の保護及び美粧等の目的で用いられる木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、一般に、光重合開始剤、ラジカル重合性を有するモノマー及びオリゴマー、必要に応じて、樹脂、顔料並びに添加剤等からなる。

【0003】光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、ベンゾイン系、チオキサントン系、水素供与体系等が使用されるが、これらは共重合性

を有しないため、硬化皮膜に組み込まれず、また、各種の光硬化性モノマー及び又は光硬化性オリゴマーに溶解させて、光重合反応を効率的に開始させる必要性から、通常、低分子量化合物が使用されており、そのため、蒸気圧が高く、常温～150℃の状態で、悪臭を発生するものが多いのが実状である。光重合に用いられる紫外線ランプからは、紫外線以外に赤外線も発生するため、多数の紫外線ランプを連続的に並べて照射すると、光硬化性樹脂組成物が、かなり加温される結果、光重合開始剤による悪臭が発生し、作業環境が悪くなる欠点があった。

【0004】これら光重合開始剤を含む木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物の欠点を改良するために、共重合性光開始剤が提案されている。特開昭62-81345号公報には、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル-2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン(ダロキア2959等)をアクリル酸クロリドでエステル化させた共重合性光開始剤が、提案されているが、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に使用した場合、硬化性が必ずしも良くない。更に、ジメチルアミノ安息香酸やベンゾイル安息香酸をエポキシ化合物で高分子量化した光開始剤組成物(特開平6-263813号公報)や分子量300以上の光開始剤とベンゾフェノン誘導体を併用する光開始剤組成物(特開平8-217814号公報)等が開示されている。しかし、いずれも硬化物の臭気低減を目的としているが、塗工の高速化に追従せず、硬化特性に劣るものであった。

【0005】さらに、特開平6-298817号公報及び「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints)」第37巻第348～349頁(1996年)には、マレイミド化合物を電子受容体として用い、電子供与体と組み合わせ形成される電荷移動錯体を經由する光重合方法が開示されている。

【0006】また、マレイミド誘導体が光重合することは、「ポリマー・レターズ(Polymer Letters)」第6巻第883～888頁(1968年)に報告されている。その後、特開昭61-250064号公報、特開昭62-64813号公報及び特開昭62-79243号公報等には、マレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物が開示されている。しかしながら、これらの公知文献には、アルキルマレイミド、アリールマレイミドが用いられており、これらの化合物は、光開始剤の機能が弱く、実質的には光重合開始剤を併用する必要があった。

【0007】一方、ペンダント型マレイミドが光架橋(2+2)の光環化二量反応)することは知られており、例えば、特開昭49-58196号公報、特開昭50-123138号公報及び特開昭51-47940号公報には、側鎖に $\alpha$ -アリールマレイミド基を有する光架橋可能な重合体が、特開昭52-988号公報及び特

開昭55-160010号公報には、アルキル置換基を有する側鎖型マレイミド基を有する重合体がそれぞれ開示されている。これらのペンダント型マレイミドは、光重合による線状ポリマーの形成等には応用できず、例えば、印刷原版の作製等における重合体の架橋に伴う不溶化目的に利用されている。また、これらのペンダント型マレイミドは、その架橋二量反応に際し、数十秒～数分を要し、また、過剰の照射量を必要とする、という問題点を有していた。

【0008】更に、「ポリメリック マテリアルズ サイエンス アンド エンジニアリング(Polymeric Materials Science and Engineering)」第72巻第470～472頁(1995年)や「第4回フュージョンUV技術セミナー」第43～77頁(1996年)には電子受容体としてマレイミド誘導体、電子供与体としてビニルエーテルを利用する方法が報告されている。それらの文献には、光開始剤不存在下で重合反応性を示すものとして、1,4-ビス(ビニルオキシメチル)シクロヘキサノールとシクロヘキシルマレイミドとの組み合わせから成る光重合性組成物、あるいは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとヒドロキシアルキルマレイミドとの組み合わせから成る光重合性組成物が記載されている。しかし、これらの組成物は、反応が進行するものの、硬化塗膜を形成しない、という問題点を有していた。

【0009】また、特開平6-298817号公報及び「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints)」第37巻第348～349頁(1996年)には、マレイミド化合物を電子受容体として用い、電子供与体と組み合わせ形成される電荷移動錯体を經由する光重合方法が開示されている。さらに、「ポリマー・レターズ(Polymer Letters)」第6巻第883～888頁(1968年)には、固体のマレイミドを直接、光重合する方法が開示されている。

【0010】また、従来の光硬化性樹脂は、速硬化である反面、従来の熱硬化性樹脂と比較して、硬化時に生じる硬化歪みが極めて大きい。そのため、基材との付着に劣るという欠点を有する。そこで、付着性を改善すべく、多くの研究がなされてきた。

【0011】一般に、樹脂中の重合性不飽和二重結合濃度を下げることは、付着性の向上に有効であるが、光硬化性の低下を招くことになる。その硬化性の低下を補うために、光開始剤の添加量を増やすことも行われるが、逆に付着性が低下する要因ともなっている。また、光に対し非反応性のポリエステル樹脂やアクリル樹脂などを混合する方法も付着性を高めるが、塗膜中の非架橋成分が増加することにより、塗膜硬度や耐溶剤性が低下する。その他の付着性向上策として、基材への投着効果を示す官能基を有する光反応性モノマーなどを添加する方法がある。このようなモノマーとしては、例えば、アミノ基、リン酸基、水酸基、カルボキシル基などを含有す

るモノマーが挙げられる。このようなモノマーの添加は、一般に初期の付着は良好であるが、経時的に付着性が低下する場合があります、実用上好ましくない。

【0012】また、本質材との付着性を高めるために、各種オリゴマーにTDIなどの有機ジイソシアネート化合物や、それらから誘導されたポリイソシアネート化合物を混合する方法も有用である。しかしながら、この方法は、塗料粘度が経時的に増大するなど貯蔵安定性に劣り、使用方法に制限があった。さらに本質材との付着発現が遅いという欠点もあった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】特開昭62-81345号公報、特開平6-263813号公報及び特開平8-217814号公報記載の光開始剤組成物は、従来汎用の光開始剤と比較して臭気は低減されるものの、塗工の高速化に追従せず、硬化特性に劣るものであった。

【0014】また、特開平6-298817号公報及び上記「ポリマー・プレプリント (Polymer Preprint s)」に記載の重合方法では、完全に硬化させるのに高い照射強度を必要とする問題点を有する。これらに記載のマレイミド化合物は常温で固体のものが多く、単独で硬化するか否かについては示唆すらされていない。これらの文献には、特定のマレイミド誘導体がビニルエーテルと反応すること、アクリレートの開始剤的機能を発現することが開示されているが、実際には、前者に開示された重合方法では実用的な硬化皮膜を与えない、という問題点を有し、また、後者に開示された重合方法では、溶解性の点から幅広い組成で共重合皮膜を形成し得ない、という問題点を有していた。

【0015】さらに、上記「ポリマー・レターズ (Polymer Letters)」に記載のマレイミド化合物は固体であり、そのものを固相重合する方法では、実用的な硬化皮膜を得ることは不可能である、という問題点を有していた。

【0016】一方、特開昭49-58196号公報、特開昭50-123138号公報、特開昭51-47940号公報、特開昭52-9888号公報及び特開昭55-160010号公報に記載されている側鎖型マレイミド基を有する重合体は、光架橋による不溶化目的には使用できるものの、硬化皮膜形成等の目的には利用できず、また、これらの架橋反応 (光二量化) には実用以上の光照射量を必要とする、という問題点を有していた。

【0017】本発明が解決しようとする課題は、硬化時における悪臭の原因となる汎用の光重合開始剤を使用せず、かつ実用的な光強度、光照射量で硬化し、本質材に対する付着性に優れた、本質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物および、その硬化方法を提供することにある。

【0018】

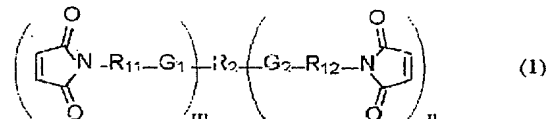
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題

を解決すべく鋭意検討した結果、特定のマレイミド誘導体により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】即ち、本発明は上記課題を解決するために、(1) 一般式(1)

【0020】

【化2】



【0021】(式中、m及びnは、各々独立した0~6の整数を表すが、m+nが1~6の整数を表す。R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、各々独立して、脂肪族基又は芳香族基からなる炭化水素結合を表す。G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>は各々独立してエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合又はカーボネート結合を表す。R<sub>2</sub>は、脂肪族基又は芳香族基が(a)エーテル結合、(b)エステル結合、(c)ウレタン結合及び(d)カーボネート結合からなる群から選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量40~100,000の(A)(ポリ)エーテル連鎖鎖又は(ポリ)エーテル残基、(B)(ポリ)エステル連鎖鎖又は(ポリ)エステル残基、(C)(ポリ)ウレタン連鎖鎖又は(ポリ)ウレタン残基あるいは(D)(ポリ)カーボネート連鎖鎖又は(ポリ)カーボネート残基を表す。)で表わされるマレイミド誘導体を含有することを特徴とする本質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

【0022】また、本発明は上記課題を解決するために、(2)(I)上記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体及び(II)マレイミド基と共重合性を有する化合物を含有することを特徴とする本質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

【0023】さらに、本発明は上記課題を解決するために、(3)上記(1)又は(2)に記載の本質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を、実質上、本質材表面に塗布した後、活性エネルギー線を照射して当該組成物を硬化させて本質材、汎用光重合開始剤の不存在下にて活性エネルギー線を照射することによって当該組成物を硬化させ、硬化被膜を得る方法を提供する。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明は、上記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有することを特徴とする本質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に関するものである。

【0025】上記一般式(1)において、m及びnは、各々独立した0~6の整数を表すが、m+nが1以上6以下の整数となる化合物が好ましい。特に、常温で液体であり単独で硬化皮膜を形成することから、m及び

$n$ は、各々独立した1～5の整数で、 $m+n$ が2以上6以下の整数となる化合物が推奨される。

【0026】 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、各々独立して脂肪族及び又は芳香族基からなる炭化水素結合を表わす。中でも特に、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基及び④シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合が好ましい。ここで、アルキレン基は直鎖状であっても、分岐状であってもよく、また、アリールアルキレン基あるいはシクロアルキルアルキレン基は、各々、主鎖又は分枝鎖にアリール基又はシクロアルキル基を有しても良い。

【0027】 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ の具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基の如き分岐アルキル基を有するアルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；ベンジレン基、2,2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニルエチレン基、1-フェニルテトラエチレン基、2-フェニルテトラエチレン基の如き主鎖又は側鎖にアリール基を有するアリールアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基、2-シクロヘキシルテトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0028】 $R_2$ は、脂肪族基及び又は芳香族基が(a)エーテル結合、(b)エステル結合、(c)ウレタン結合及び(d)カーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量40～100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基、(B)(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)エステル残基、(C)(ポリ)ウレタン連結鎖又は(ポリ)ウレタン残基あるいは(D)(ポリ)カーボネート連結鎖又は(ポリ)カーボネート残基を表わす。 $R_2$ は、これらの連結鎖が繰り返しの一単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であっても良い。

【0029】 $R_2$ を表わす連結鎖又は残基を具体的に示すと、例えば、

(a)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された

一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールから構成される連結鎖又は残基；

【0030】(b)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールから構成される連結鎖又は残基；

【0031】(c)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールとジヘキサカルボン酸(以下、ポリカルボン酸と略記する)とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖又は残基；

【0032】(d)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及びエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールとポリカルボン酸とをエステル化して得られる末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エステル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖又は残基；

【0033】(e)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～40,000の(ポリ)エポキシドを開環して得られる連結鎖又は残基；

【0034】(f)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールと有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖又は残基；

【0035】(g)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールと有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖又は残基；

【0036】(h) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オール、炭酸エステルから構成される連結鎖又は残基：などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】上記の連結鎖又は残基(a)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、などが挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、上記の連結鎖(a)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】上記の連結鎖又は残基(b)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類、あるいはエチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性物、 $\gamma$ -ブチロラクトン変性物、 $\delta$ -バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族

ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンの如き多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0039】上記の連結鎖又は残基(c)を構成する末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸(ポリ)エーテル(ポリ)オール(ポリ)エステルとしては、例えば、(1) コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸の如きポリカルボン酸と、(2) 上記(a)で示した(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのエステル化で得られる末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸(ポリ)エーテル(ポリ)オール(ポリ)エステルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0040】上記の連結鎖又は残基(d)を構成する末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸(ポリ)エステル(ポリ)オール(ポリ)エステルとしては、例えば、(1) コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸の如きジヘキサカルボン酸と、(2) 上記(b)に示した(ポリ)エステル(ポリ)オールとのエステル化で得られる、末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸(ポリ)エステル(ポリ)オール(ポリ)エステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】上記の連結鎖又は残基(e)を構成する(ポリ)エポキシドとしては、例えば、(メチル)エピクロロヒドリンと、ビスフェノールAやビスフェノールF及びそのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；(メチル)エピクロロヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、

それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ビスフェノールなどと（メチル）エピクロヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸又はピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの脂肪族多価アルコールや、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールとのグリシジルエーテル；グリシジル（メタ）アクリレートやメチルグリシジル（メタ）アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0042】上記連結鎖又は残基（f）を構成する（ポリ）エーテル（ポリ）イソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビスフェニル-4, 4'-ジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4（又は2, 6）ジイソシアネート、1, 3-（イソシアネートメチレン）シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート、などのポリイソシアネートと、（ポリ）エーテル（ポリ）オールとのウレタン化反応によって得られる（ポリ）エーテル（ポリ）イソシアネート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0043】ポリイソシアネートと反応に用いる（ポリ）エーテル（ポリ）オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブ

チレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物等が挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、ポリイソシアネートと反応に用いる（ポリ）エーテル（ポリ）オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】上記の連結鎖又は残基（g）を構成する（ポリ）エステル（ポリ）イソシアネートとしては、例えば、連結鎖（a）で掲げたポリイソシアネートと、（ポリ）エステル（ポリ）オールとのウレタン化で得られる（ポリ）エステル（ポリ）イソシアネート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0045】ポリイソシアネートと反応に用いる（ポリ）エステル（ポリ）オールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性物、 $\gamma$ -ブチロラクトン変性物、 $\delta$ -バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；アジピン酸やダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールやメチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエ



ステル化物：グリセリンの如き多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】上記の連結鎖又は残基(h)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては上記(a)記載の(ポリ)エーテル(ポリ)オールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0047】(ポリ)エーテル(ポリ)オールとの炭酸エステル化に用いられる化合物としては、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル又はフォスゲン等が挙げられる。又エポキシドと二酸化炭素の交互重合によってもポリカーボネート化することができるが、これらに限定されるものではない。

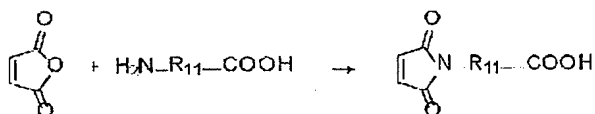
【0048】これらの中でも、R<sub>2</sub>は、(1)①炭素原子数2～24直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素原子数2～24アルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基及び⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基が(a)エーテル結合及び(b)エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量100～100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基あるいは(B)(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)エステル残基が好ましく、中でも特に、(2)①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基及び又は④アリール基を含む繰返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基あるいは(3)①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基及び又は④アリール基を含む繰返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)エステル残基が好ましい。

【0049】本発明の本質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に用いられる一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体は、例えば、(a)カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(a-2)とから、あるいは(b)ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)と、カルボキシル基を有する化合物(b-2)とから、公知の技術を用いて合成することができる。

【0050】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)は、例えば、反応式

【0051】

【化3】

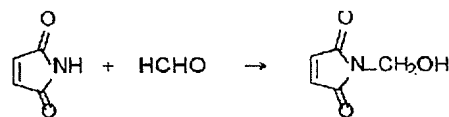


【0052】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノカルボン酸とから、公知の技術「例えば、デー・エイチ・ライヒ(D. H. Rich)ら、「ジャーナル・オブ・メディカル・ケミストリー(Journal of Medical Chemistry)」第18巻、第1004～1010頁(1975年)参照」を用いて合成することができる。

【0053】また、ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)は、例えば、反応式

【0054】

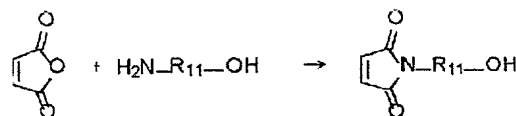
【化4】



【0055】で示されるように、マレイミドとホルムアルデヒドとから、あるいは、反応式

【0056】

【化5】



【0057】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノアルコールとから、公知の技術(例えば、米国特許第2526517号明細書、特開平2-268135号公報参照)などを用いて合成することができる。

【0058】上記反応で用いられる1級アミノカルボン酸としては、例えば、アスパラギン、アラニン、β-アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、トリプトファン、トレオニン、バリン、フェニルアラニン、ホモフェニルアラニン、α-メチルフェニルアラニン、リジン、ロイシン、シクロロイシン、3-アミノプロピオン酸、α-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、アミノ古草酸、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、2-アミノカプリル酸、3-アミノカプリル酸、6-アミノカプリル酸、8-アミノカプリル酸、2-アミノノナン酸、4-アミノノナン酸、9-アミノノナン酸、2-アミノカプリン酸、9-アミノカプリン酸、10-アミノカプリン酸、2-アミノウンデカン酸、10-アミノウンデカン酸、11-アミノウンデカン酸、2-アミノラウリン酸、11-アミノラウリン酸、12-アミノラウリン酸、2-アミノトリデカン酸、13-アミノトリデカン酸、2-アミノミスチン酸、14-アミノミスチン酸、2-アミノペンタデカン酸、15-アミノペンタデカン酸、2-アミノパルミチン酸、16-アミノパルミチン酸、2-アミノヘプタデ

カン酸、17-アミノヘプタデカン酸、2-アミノステアリン酸、18-アミノステアリン酸、2-アミノエイコサノン酸、20-アミノエイコサノン酸、アミノシクロヘキサニカルボン酸、アミノメチルシクロヘキサニカルボン酸、2-アミノ-3-プロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、などが挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノカルボン酸であれば、いずれも使用できる。また、ピロリドン、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタムの如きラクタム類を使用することもできる。

【0059】上記反応で用いられる1級アミノアルコールとしては、例えば、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチルチオ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、(1-アミノシクロペンタン)メタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、2-アミノ-1-ヘキサノール、7-アミノ-1-ヘプタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、4-アミノ-1-ピペラジンエタノール、2-アミノ-1-フェニルエタノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、1-アミノメチル-1-シクロヘキサノール、アミノトリメチルシクロヘキサノール、などが挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノアルコールであれば、いずれも使用できる。

【0060】カルボキシル基と反応する化合物(a-2)としては、例えば、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及び、又はエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰返し単位を有する平均分子量100~1,000,000の2~6官能のポリオール又はポリエポキシド、などが挙げられる。

【0061】ヒドロキシル基と反応する化合物(b-2)としては、例えば、(b-2-1)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及び、又はエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰返し単位を有する平均分子量100~1,000,000の1分子中に2~6個のカルボキシル基、エーテル結合及び、又はエステル結合を有するジヘキサニカルボン酸、(b-2-2)(ポリ)イソシアネート、又は(b-2-3)炭酸エステル、ホスゲンなどが挙げられる。

【0062】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(a-

2)の一つであるポリオールとの反応は、特に限定されないが、公知の技術[例えば、シー・イー・リッヒベルグ(C. E. Rehberg)ら、「オーガニック・シンセシス・コレクティブ・ボリューム(Org. Synth. Collective Volume)」第III巻、第46頁(1955年)参照]を用いて、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0063】この反応は、常圧又は減圧下で、室温~150℃の温度範囲で脱水しながら行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、硫酸、燐酸、メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、強酸性陽イオン交換樹脂の如きの酸触媒、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して0.01~10重量%の範囲が好ましい。

【0064】また、この反応は、反応溶剤として、水と共沸する有機溶剤を用いることができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼン、酢酸ブチル、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、などが挙げられる。

【0065】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(a-2)の一つであるポリエポキシドとの反応は、特に限定されないが、公知の技術[例えば、特開平4-228529号公報参照]を用いて、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0066】この反応は、室温~150℃の温度範囲で行ない、触媒を使用することが望ましい。触媒としては、例えば、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類、テトラメチルアンモニウムクロリド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミドの如き4級アンモニウム塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、トリブチルアミンの如きアミン類、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンの如きホスフィン類、ジブチル錫ラウレート、の如きラウリン酸エステル類、酢酸カリウム、第3リン酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウムの如き塩基性アルカリ金属塩類、ナトリウムメチラート、カリウムエチラートの如きアルカリ金属アルコラート類や陰イオン交換樹脂、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して10~10,000ppmの範囲が好ましい。

【0067】また、この反応では、反応溶剤として各種活性水素を含有しない有機溶剤を使用することができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン、クメン、キシレンの如き芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン類；ギ酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルの如きエステル類、などが挙げられる。

【0068】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物

(b-1)と、ヒドロキシル基と反応する化合物(b-2)の一つであるカルボキシル基を有する化合物(b-2-1)との反応は、特に限定されないが、公知の技術〔例えば、シー・イー・リッヒベルグ(C. E. Rehberg)、「オーガニック・シンセシス・コレクティブ・ボリューム(Org. Synth. Collective Volume)」第III巻、第46頁(1955年)参照〕を用いて、前記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0069】この反応は、常圧又は減圧下で、室温～150℃の温度範囲で脱水しながら行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、硫酸、磷酸、メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、強酸性陽イオン交換樹脂の如き酸触媒、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0070】この際、反応溶剤として、水と共沸する有機溶剤を用いることができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼン、酢酸ブチル、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、などが挙げられる。

【0071】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)と、ヒドロキシル基と反応する化合物(b-2)の一つである(ポリ)イソシアネート(b-2-2)との反応は、特に限定されないが、公知のウレタン化反応によって、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0072】この反応は、窒素雰囲気下、例えば、室温～90℃の温度範囲で行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等の有機チタン化合物、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の有機錫化合物、ヨウ化第一錫等を用いることができる。触媒の添加量は、全仕込量に対して10～10,000ppmの範囲が好ましい。

【0073】この反応では、反応溶剤として各種活性水素を含有しない有機溶剤を使用することができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン、クメン、キシレンの如き芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン類；ギ酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルの如きエステル類が挙げられる。

【0074】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)と、ヒドロキシル基と反応する化合物(b-2)の一つである炭酸エステル(b-2-3)との反応は、特に限定されないが、公知のエステル交換反応によって、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0075】この反応は、常圧又は減圧下で、室温～150℃の温度範囲で生成するアルコールを留去しながら行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、硫酸、磷酸、メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、強酸性陽イオン交換樹脂の如き酸触媒、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等の有機チタン化合物、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の有機錫化合物、アルミニウムトリイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドなどが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0076】この際、反応溶剤はなくてもよいが、生成するアルコールと共沸する有機溶剤を用いることができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸ブチル、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、などが挙げられる。

【0077】また、上記いずれの反応においても、マレイミド基のラジカル重合を抑制する目的で、ラジカル重合禁止剤を使用することが望ましい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、メトキノン、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、カテコール、tert-ブチルカテコールの如きフェノール系化合物；フェノチアジン、p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミンの如きアミン類；ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅の如き銅錯体、などが挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独で用いることも、2種以上の併用して用いることもできる。重合禁止剤の添加量は、全仕込量に対して10～10,000ppmの範囲が好ましい。

【0078】カルボキシル基と反応する化合物(a-2)として使用するポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコー

ル、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪酸ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタジオールの如きポリオールとのエステル反応化物である脂肪酸ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル反応化物である芳香族ポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；アクリルポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物；上記の多価水酸基含有化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基含有化合物；上記の多価水酸基含有化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基含有化合物；グリセリンの如き多価水酸基化合物と、動物、植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、一分子中に2～6個の水酸基を有するポリオールであれば、いずれも使用することができる。

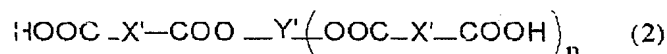
【0079】カルボキシル基と反応する化合物（a-2）として使用するポリエポキシドとしては、例えば、（メチル）エピクロロヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；（メチル）エピクロロヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エ

ポキシノボラック樹脂；フェノール、ビフェノールなどと（メチル）エピクロロヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの脂肪酸多価アルコール、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸の如きカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル（メタ）アクリレートやメチルグリシジル（メタ）アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪酸エポキシ樹脂、などが挙げられる。

【0080】カルボキシル基を有する化合物（b-2-1）として使用する1分子中に2～6個のカルボキシル基、エーテル結合及びエステル結合を有するジヘキサカルボン酸としては、例えば、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸の如きジカルボン酸、又は上記ジカルボン酸と、上記ポリオールとをエステル化して得られる一般式（2）

【0081】

【化6】



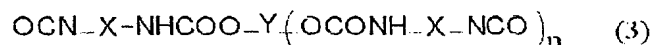
【0082】（式中、X' はジカルボン酸残基、Y' はポリオール残基を表わし、nは1～5の整数を表わす。）で表わされるポリカルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0083】（ポリ）イソシアネート化合物（b-2-2）としては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートの如き脂肪酸ジイソシアネート化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの2量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネー

ト、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4（又は2, 6）ジイソシアネート、1, 3-（イソシアネートメチル）シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート化合物；1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；上記ポリイソシアネートとポリオールから得られる一般式（3）

【0084】

【化7】



【0085】(式中、Xはポリイソシアネート残基、Yはポリオール残基を表わし、nは1～5の整数を表す。)で表わされる末端イソシアネート化合物、などが挙げられる。

【0086】また、上記反応で利用できるポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；

【0087】アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとの反応物である脂肪族ポリエステルポリオール；

【0088】テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールの如きポリオールとの反応物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類、アクリルポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物；上記の多価水酸基含有化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基含有化合物；上記の多価水酸基含有化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸等のジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基含有化合物；グリセリン等の多価水酸基化合物と動物、植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリド等の多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、2～6官能のポリオールであれば、いずれも利用できる。

【0089】炭酸エステル(b-2-3)としては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル等の炭酸エステルが挙げられる。尚、フォスゲンやクロロ炭酸メチ

ル、クロロ炭酸エチル等を使用することもできる。

【0090】以上、説明した製法により、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に用いられる一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を得ることができるが、本発明に用いる化合物の製法は、これらに限定されるものではない。

【0091】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物には、マレイミド基と共重合性を有する化合物を併用することもできる。そのようなマレイミド基と共重合性を有する化合物は、具体的には、種々の不飽和二重結合を有する化合物であり、そのような化合物としては、例えば、前記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体及びそれ以外のマレイミド誘導体、(メタ)アクリロイルオキシ誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエーテル誘導体、カルボン酸ビニル誘導体、スチレン誘導体、不飽和ポリエステル、などが挙げられる。

【0092】一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体以外のマレイミド誘導体としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、2-マレイミドエチル-イソプロピルカーボネート、N-エチル-(2-マレイミドエチル)カーバメートの如き単官能脂肪族マレイミド類；N-シクロヘキシルマレイミドの如き脂環式単官能マレイミド類；N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2-エチルフェニルマレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-2-トリフルオロメチルフェニルマレイミドの如き芳香族単官能マレイミド類；N, N'-メチレンビスマレイミド、N, N'-エチレンビスマレイミド、N, N'-トリメチレンビスマレイミド、N, N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N'-ドデカメチレンビスマレイミド、

【0093】1,4-ジマレイミドシクロヘキサンの如き脂環式ビスマレイミド；N, N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-(4,4'-ジフェニルオキシ)ビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-2,4-トリレンビスマレイミド、N, N'-2,6-トリレンビスマレイミド、N, N'-[4,4'-ビス(3,5-ジメチルフェニル)メタン]ビスマレイミド、N, N'-[4,4'-ビス(3,5-ジエチルフェニル)メタン]ビスマレイ

ミドの如き芳香族ビスマレイミド類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0094】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(メタ)アクリロイルオキシ誘導体を大別すると、(A-1)；(ポリ)エステル(メタ)アクリレート、(A-2)；ウレタン(メタ)アクリレート、(A-3)；エポキシ(メタ)アクリレート、(A-4)；(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート、(A-5)；アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート、(A-6)；芳香環を有する(メタ)アクリレート、(A-7)；脂環構造を有する(メタ)アクリレート、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0095】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(A-1)とは、主鎖にエステル結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、ウレタン(メタ)アクリレート(A-2)とは、主鎖にウレタン結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、エポキシアクリレート(A-3)とは、1官能以上のエポキシドと(メタ)アクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリレートの総称として、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(A-4)とは、主鎖にエーテル結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(A-5)とは、主鎖が直鎖アルキル、分岐アルキル、直鎖アルキレン基又は分岐アルキレン基であり、側鎖又は末端にハロゲン原子及び/又は水酸基を有していてもよい(メタ)アクリレートの総称として、芳香環を有する(メタ)アクリレート(A-6)とは、主鎖又は側鎖に芳香環を有する(メタ)アクリレートの総称として、脂環構造を有する(メタ)アクリレート(A-7)とは、主鎖又は側鎖に、構成単位に酸素原子又は窒素原子を含んでいてもよい脂環構造を有する(メタ)アクリレートの総称として、それぞれ用いる。

【0096】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(A-1)としては、例えば、脂環式変性ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート(日本化学株式会社製の「R-629」又は「R-644」)、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド変性フタル酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートの如き単官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類；ピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレ

ート、エピクロヒドリン変性フタル酸ジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート；ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトンの如き環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、又はポリ(メタ)アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール又はヘキサオールの如き多価アルコールモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート；

【0097】(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)ペンタンジオール、(ポリ)メチルペンタンジオール、(ポリ)ヘキサジオールの如きジオール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アルケニルコハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1,10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の如き多塩基酸からなるポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート；前記ジオール成分と多塩基酸とε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトンからなる環状ラクトン変性ポリエステルジオールの(メタ)アクリレートの如き多官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0098】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なウレタン(メタ)アクリレート(A-2)は、少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物(A-2-1)とイソシアネート化合物(A-2-2)との反応によって得られる(メタ)アクリレートの総称である。

【0099】少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物(A-2-1)として

は、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートまたはグリシジル(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなど各種の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と、上掲の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物とε-カプロラクトンとの開環反応物などが挙げられる。

【0100】イソシアネート化合物(A-2-2)としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジエチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ナフトレンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リンジイソシアネートの如き脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの一種類以上のビュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアヌレート体の如きポリイソシアネート；上記イソシアネート化合物と各種ポリオール(A-2-3)とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート、などが挙げられる。

【0101】ポリイソシアネートを製造するために用いるポリオール(A-2-3)としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコールの如き(ポリ)アルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラク

トン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物等；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；

【0102】アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタジオールの如きポリオールとのエステル化反応物である脂肪族ポリエステルポリオール類；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化反応物である芳香族ポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；アクリルポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物；上記の多価水酸基含有化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基含有化合物；上記の多価水酸基含有化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基含有化合物；グリセリンの如き多価水酸基化合物と、動物、植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0103】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なエポキシ(メタ)アクリレート(A-3)は、1官能以上のエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる(メタ)アクリレートの総称である。エポキシ(メタ)アクリレートの原料となるエポキシド(A-3-1)としては、例えば、(メチル)エピクロルヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールS、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノールカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジベートの如き脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート(イソシアヌレート)の如きヘテロ環含有のエポキシ樹脂等の脂環式エポキシド；(メチル)エピクロルヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂の

エポキシ化物；2，2'，6，6'-テトラメチルビフェノールのエポキシ化物、フェニルグリシジルエーテルの如き芳香族エポキシド；

【0104】(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類の(ポリ)グリシジルエーテル；グリコール類のアルキレンオキシド変性物の(ポリ)グリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオールの如き脂肪族多価アルコールの(ポリ)グリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキシド変性物の(ポリ)グリシジルエーテル、等のアルキレン型エポキシド；

【0105】アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル、多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0106】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(A-4)としては、例えば、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性ブチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、2-メトキシ(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシ(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートの如き単官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート類；

【0107】ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレートの如きアルキレングリコールジ(メタ)アクリレ-

ト類；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物と、(メタ)アクリル酸から誘導される多官能(メタ)アクリレート類；ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテルを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート；

【0108】ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSの如きビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート；トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート；水添トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート；p，p'-ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート；水添ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート；p，p'-ジヒドロキシベンゾフェノン類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート；

【0109】ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート；ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ又はポリ(メタ)アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオールの如き多価アルコールの単官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート又は多官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0110】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(A-5)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル



(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ネリル(メタ)アクリレート、ゲラニル(メタ)アクリレート、ファルネシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート、トランス 2-ヘキセン(メタ)アクリレートの如き単官能(メタ)アクリレート類;

【0111】エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレートの炭化水素ジオールのジ(メタ)アクリレート類; トリメチロールプロパンのモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート又はトリ(メタ)アクリレート(以下、ジ、トリ、テトラ等の多官能の総称として「ポリ」を用いる。)、グリセリンのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレートのトリオール、テトラオール、ヘキサオールの如き多価アルコールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート類;

【0112】2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの如き水酸基含有(メタ)アクリレート類; 2, 3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性テ

トラブロモビスフェノールAジ(メタ)アクリレートの如き臭素原子を持つ(メタ)アクリレート;

【0113】トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、ヘキサデカフルオロノニル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-8-メチルデシル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの如きフッ素原子を有する(メタ)アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0114】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な芳香環を有する(メタ)アクリレート(A-6)としては、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジルアクリレートの如き単官能(メタ)アクリレート類; ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールSジアクリレートの如きジアクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0115】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な脂環構造を有する(メタ)アクリレート(A-7)としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート、ビスシクロヘプチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ビスシクロペンチルジ(メタ)アクリレート、トリシクロデシル(メタ)アクリレート、ビスシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、ビスシクロオクチルル(メタ)アクリレート、トリシクロヘプチル(メタ)アクリレート、コレステロイド骨格置換(メタ)アクリレートの如き脂環構造を有する単官能(メタ)アクリレート類; 水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールSの如き水添ビスフェノール類のジ(メタ)アクリレート、水添トリスフェノール類のジ(メタ)アクリレート、水添p, p'-ビスフェノール類のジ(メタ)アクリレート; 「カヤラッドR684」(日本化薬株式会社製)の如きジシクロペンタン系ジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシ(メタ)アクリレートの如き環状構造を持つ多官能(メ

タ)アクリレート類;テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルフォリノエチル(メタ)アクリレートの如き構造中に酸素原子及び/又は窒素原子を有する脂環式アクリレート、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0116】また、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物としては、上記した化合物の他に、例えば、(メタ)アクリル酸ポリマーとグリシジル(メタ)アクリレートとの反応物又はグリシジル(メタ)アクリレートポリマーと(メタ)アクリル酸との反応物の如きポリ(メタ)アクリル(メタ)アクリレート;ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの如きアミノ基を有する(メタ)アクリレート;トリス(メタ)アクリロキシエチル(メタ)アクリレートの如きイソシアヌル(メタ)アクリレート;ヘキサキス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]シクロトリフォスファゼンの如きフォスファゼン(メタ)アクリレート;ポリシロキサン骨格を有する(メタ)アクリレート;ポリブタジエン(メタ)アクリレート;メラミン(メタ)アクリレートなども使用可能である。これらのアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物の中でも、一分子中に1~6個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0117】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(メタ)アクリロイルオキシ誘導体としては、上記した化合物のいずれも用いることができるが、芳香環を有しない(メタ)アクリロイルオキシ誘導体が、硬化性の点で好ましい。

【0118】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(メタ)アクリルアミド誘導体としては、例えば、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルフォリンの如き単官能(メタ)アクリルアミド類、メチレンビス(メタ)アクリルアミドの如き多官能(メタ)アクリルアミド類が挙げられるが、芳香環を有しない(メタ)アクリルアミド誘導体が、硬化性の点で好ましい。

【0119】次に、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なビニルエーテル誘導体を大別すると、(B-1):他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル、(B-2):他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル、(B-3):ビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基及び芳香族基から成る群から選ばれる少なくとも一つの基と、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニル

エーテル、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0120】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアルキルビニルエーテル(B-1)としては、例えば、メチルビニルエーテル、ヒドロキシメチルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、4-アミノブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、イソペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールモノビニルエーテル、ヘプチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、イソオクチルビニルエーテル、ノニルビニルエーテル、イソノニルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、イソデシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、イソドデシルビニルエーテル、トリデシルビニルエーテル、イソトリデシルビニルエーテル、ペンタデシルビニルエーテル、イソペンタデシルビニルエーテル、ヘキサデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、メチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0121】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なシクロアルキルビニルエーテル(B-2)としては、例えば、シクロプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシシクロプロピルビニルエーテル、2-クロロシクロプロピルビニルエーテル、シクロプロピルメチルビニルエーテル、シクロブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロブチルビニルエーテル、3-クロロシクロブチルビニルエーテル、シクロブチルメチルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロペンチルビニルエーテル、3-クロロシクロペンチルビニルエーテル、シクロペンチルメチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-アミノシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビ

ニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0122】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル環及び芳香族環から成る群から選ばれる少なくとも一つと、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテル(B-3)のうち、

【0123】(B-3-1)エーテル結合を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、

【0124】テトラメチレングリコールメチルビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、1, 6-ヘキサジオールメチルビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)メチルビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル、ポリ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、ポリ(ヘキサメチレング

リコール)メチルビニルエーテル、ポリ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0125】上記(B-3)に分類されるビニルエーテル基を有する化合物のうち、(B-3-2)ウレタン結合を有する化合物は、(a)一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテルと(b)一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物のウレタン化反応によって得ることができる。

【0126】これらのうち、一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテル(a)としては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルエチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、1, 6-ヘキサジオールモノビニルエーテル、などが挙げられる。

【0127】一方、一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物(b)としては、例えば、m-イソプロピルベンジル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートの如き芳香族イソシアネート類；プロピルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの如き脂肪族、脂環族のイソシアネート、などが挙げられる。

【0128】また、これらのイソシアネートモノマーの一種以上を二量体、又は、三量体の如きポリイソシアネート原料も使用可能であり、更に上記イソシアネート化合物のうち一分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものと各種アルコール類とのウレタン化反応によって得られるアダクト体も使用することができる。

【0129】このアダクト体で使用する各種アルコール類としては、一分子中に少なくとも1個の水酸基を持つものが使用できる。その分子量に特に制限はないが、望ましくは平均分子量100, 000以下のものである。そのようなアルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、1,

3-アロピレングリコール、1, 2-アロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジクロロネオペンチルグリコール、ジブromoネオペンチルグリコール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメチロール、1, 4-シクロヘキサジオール、スピログリコール、トリシクロデカンジメチロール、水添ビスフェノールA、エチレンオキシド付加ビスフェノールA、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、などが挙げられる。

【0130】このアダクト体で使用するアルコール類としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなども使用できる。

【0131】これらのアルコール類は、単独で使用することもでき、2種以上を併用して使用することもできる。

【0132】アダクト体で使用するポリエステルポリオールとしては、上述のポリオール成分とカルボン酸との反応によって得られるポリエステルポリオールも使用可能である。カルボン酸としては、公知慣用の各種のカルボン酸、又はそれらの酸無水物が使用できる。そのようなカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジメチル-ないしはジエチルエステルの如き5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジ低級アルキルエステル類、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブromoフタル酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸もしくはピロメリット酸、又はこれらの酸無水物やメタノール、エタノールの如きアルコールとのエステル化合物、などが挙げられる。また、ε-カプロラクトンと上述のポリオール成分との開環反応によって得られるラクトンポリオールも使用可能である。

【0133】アダクト体で使用するポリエーテルポリオールとしては、公知慣用のものが使用できる。そのようなポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキシド変性ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド変性ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールの如きエーテルグリコール、3官能以上のポリオールを開始剤として環状エーテルを開環重合してできるポリエーテルポリオール、などが挙げられるが、ここに例示のものに限定されるものではない。

【0134】アダクト体で使用するポリカーボネートポリオールは、(c)カーボネートと(d)各種ポリオールとのエステル交換反応によって得ることができる。ここで用いることができるカーボネート(c)としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ビスクロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニルトリル-カーボネート、フェニル-クロロフェニル-カーボネートもしくは2-トリル-4-トリル-カーボネート；ジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートのようなジアルキル-ないしはジアルキルカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、ここで用いることができるポリオール(d)としては、上掲のアルコール、ポリオール、ポリエステルポリオール又はポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0135】上記(B-3)に分類されるビニルエーテル基を有する化合物のうち、(B-3-3)エステル結合を有する化合物は、(e)一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテルと(f)一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物のエステル化反応によって得ることができる。

【0136】一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテル(e)としては、上記のウレタン結合を有する化合物の(a)成分として上述したようなものが挙げられる。

【0137】一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物(f)としては、公知のカルボン酸及びその酸無水物を用いることができる。このような化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸；5-ナトリ

ウムスルホイソフタル酸のジメチルーないしはジエチルエステルの如き5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジ-低級アルキルエステル類、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラプロモフタル酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸もしくはピロメリット酸、又はこれらの酸無水物、などが挙げられる。更に、これらのカルボン酸のうち、一分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物と上記のウレタン結合を有する化合物の(b)成分として挙げたイソシアネートのアダクト体として用いた各種アルコール類との反応によって得られるカルボン酸を用いることもできる。

【0138】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なビニルエーテル誘導体としては、上記した化合物のいずれも用いることができるが、芳香環を有しないビニルエーテル誘導体が、硬化速度の点から好ましい。

【0139】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なカルボン酸ビニル誘導体としては、例えば、酢酸ビニル、ケイ皮酸ビニルなどが挙げられる。また、スチレン誘導体としては、例えば、スチレン、ジビニルスチレンなどが挙げられる。

【0140】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な不飽和ポリエステルとしては、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレートの如きマレイン酸エステル類、ジメチルフマレート、ジエチルフマレートの如きフマル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸の如き多価不飽和カルボン酸と多価アルコールとのエステル化反応物が挙げられる。

【0141】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な硬化性化合物は、上記した化合物に限定されるものではなく、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体のマレイミド基と共重合性を有する化合物であれば、その1種類又は複数種の化合物を、特に制限なく、併用することができる。

【0142】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体以外のマレイミド誘導体を併用する場合、併用割合には特に制限はないが、当該組成物中の全重量の95重量%以下が好ましく、特に90重量%以下が特に好ましい。

【0143】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物にアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物を併用する場合、併用割合には特に制限はないが、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を、当該組成物中の全重量の5重量%以上

で用いることが好ましく、20重量%以上で用いることが、硬化速度の点から特に好ましい。

【0144】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に(メタ)アクリルアミド基を有する化合物を併用する場合、併用割合には特に制限はないが、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を、当該組成物中の全重量の5重量%以上で用いることが好ましく、20重量%以上で用いることが、硬化速度の点から特に好ましい。

【0145】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物にビニルエーテル誘導体を併用する場合、併用割合には特に制限はないが、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を、当該組成物中の全重量の5重量%以上で用いることが好ましく、ビニルエーテル基1当量に対してマレイミド基が1当量となる割合で用いることが、硬化速度及び硬化膜特性の点から特に好ましい。

【0146】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物にカルボン酸ビニル誘導体を併用する場合、併用割合には特に制限はないが、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を、当該組成物中の全重量の5重量%以上で用いることが好ましく、20重量%以上で用いることが、硬化速度の点から特に好ましい。

【0147】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物にスチレン誘導体を併用する場合、併用割合には特に制限はないが、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を、当該組成物中の全重量の5重量%以上で用いることが好ましく、ビニル基1当量に対してマレイミド基が1当量となる割合で用いることが、硬化速度及び硬化膜特性の点から特に好ましい。

【0148】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に不飽和ポリエステルを併用する場合、併用割合には特に制限はないが、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を、当該組成物中の全重量の5重量%以上で用いることが好ましく、20重量%以上で用いることが、硬化速度の点から特に好ましい。

【0149】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、200~400nmに固有の分光感度を有しており、光重合開始剤不在下に、波長180~500nmの紫外線又は可視光線を照射することによって重合させることができ、とりわけ、254nm、308nm、313nm、365nmの波長の光が、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化に有効である。また、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、紫外線以外のエネルギー

線の照射によって、あるいは熱によっても硬化させることができる。さらに、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、空气中及び又は不活性ガス中のいずれにおいても硬化させることができる。

【0150】波長180～500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光が挙げられる。

【0151】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合開始剤不在下に、紫外線又は可視光線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、公知慣用の光重合開始剤を添加して硬化させることもできる。光重合開始剤としては、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の2種に大別できる。

【0152】分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、などが挙げられる。

【0153】一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系；ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、などが挙げられる。

【0154】光重合開始剤を使用する場合の配合量は、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物の0.01～10.00重量%の範囲が好ましい。

【0155】また、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、紫外線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、光増感剤を併用することもできる。

【0156】そのような光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルの如きアミン類が挙げられる。

【0157】光増感剤を使用する場合の配合量は、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物中0.01～10.00重量%の範囲が好ましい。

【0158】さらに、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物には、用途に応じて、非反応性化合物、無機充填剤、有機充填剤、カップリング剤、粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、染料などを適宜併用することもできる。

【0159】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な非反応性化合物としては、反応性の低い、あるいは反応性の無い液状もしくは固体状のオリゴマーや樹脂であり、(メタ)アクリル酸アルキル共重合体、エポキシ樹脂、液状ポリブタジエン、液状ポリブタジエン誘導体、液状クロロプレン、液状ポリペンタジエン、ジシクロペンタジエン誘導体、飽和ポリエステルオリゴマー、ポリエーテルオリゴマー、液状ポリアミド、ポリイソシアネートオリゴマー、キシレン樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、ロジン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリサルファイド系オリゴマー、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0160】無機充填剤及び有機充填剤は、一般的に、強度、クッション性、滑り性などの機械的特性の向上のために用いられる。

【0161】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な無機充填剤としては、公知慣用のもの、例えば、二酸化珪素、酸化珪素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、タルク、カオリンクレー、焼成クレー、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、ガラス、雲母、硫酸バリウム、アルミナホワイト、ゼオライト、シリカバルーン、ガラスバルーン、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの無機充填剤には、シランカップリング剤、チタネー

ト系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤などを添加、反応させるなどの方法により、ハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基の官能基を持たせることもできる。

【0162】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な有機充填剤としては、公知慣用の、例えば、ベンゾグアナミン樹脂、シリコン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリオレフィン樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリスチレン、架橋ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、アクリル共重合体、架橋アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6、66、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの有機充填剤には、上述の樹脂にハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基などの官能基を持たせることもできる。

【0163】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なカップリング剤としては、公知慣用のものであれば特に制限はないが、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又は $\alpha$ -クロロプロピルトリメトキシシランの如きシランカップリング剤；テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル 1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネートの如きチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートの如きアルミニウム系カップリング剤；アセチルアセトン・ジルコニウム錯体の如きジルコニウム系カップリング剤、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0164】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料及び染料は、公知慣用のものであれば如何なるものも、その硬化性、樹脂特性を損なわない範囲で、特に制限無く使用することができる。

【0165】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得るには、上記した各成分を混合すればよく、混合の順序や方法は特に限定されない。

【0166】また、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、実質的には溶剤を必要としないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルの如き酢酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素などその他の一般によく用いられる有機溶剤によって本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を希釈して使用することも可能である。

【0167】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー

線硬化性組成物は、光重合の際に、光重合開始剤を併用することなく硬化塗膜などを形成できる。従って、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を使用することにより、従来の光重合開始剤が原因で発生していた硬化時の悪臭がないことから、硬化工程における作業環境を向上させることができる。また、木質材に対する密着性に優れることから、家具用木質材塗料分野、建築用木質材塗料分野等の基材と表面被覆材料との密着性が必要とされる用途に有用である。

【0168】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0169】（参考例1）＜マレイミドカプロン酸の合成＞

滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、6-アミノカプロン酸65.5g及び酢酸400mlを仕込み、室温にて攪拌しながら、無水マレイン酸49.0g及び酢酸300mlからなる溶液を滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌を続けた後、反応を終了させた。生じた沈殿をろ取し、メタノールから再結晶させてN-カプロン酸マレアミン酸111gを得た。

【0170】次に、ディーンスターク型分留器及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、N-カプロン酸マレアミン酸45.8g、トリエチルアミン40.4g及びトルエン500mlを仕込み、生成する水を除去しながら1時間、還流温度で反応を続けた。反応混合物からトルエンを留去して得た残留物に、0.1mol/l塩酸を加えてpH2に調整した後、酢酸エチル100mlで3回抽出した。有機相を分離し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、酢酸エチルを減圧留去して得た粗生成物を水から再結晶させてマレイミドカプロン酸の淡黄色結晶19gを得た。

【0171】（参考例2）＜マレイミド酢酸の合成＞

参考例1において、6-アミノカプロン酸65.5gに代えて、グリシン37.5gを用いた以外は、合成例と同様にして合成を行ない、得られた粗生成物を容積比で水：メタノール＝3：7の混合溶媒から再結晶させて精製してマレイミド酢酸11gを得た。

【0172】＜マレイミド酢酸の物性値＞

IR：3170 $\text{cm}^{-1}$ （-COOH）、1750 1719 $\text{cm}^{-1}$ （C=O）、831 696 $\text{cm}^{-1}$ （-C=C-）

【0173】 $^1\text{H}$ -NMR（300MHz，DMSO-d<sub>6</sub>）：7.0ppm（s，2H，-C=C-）、4.1ppm（s，2H，-CH<sub>2</sub>-）

【0174】元素分析（CHN）：

計算値；C46.5%、H3.87%、N9.03%  
分析値；C46.2%、H4.05%、N8.70%

【0175】（参考例3）＜N-ヒドロキシメチルマレ

## イミドの合成&gt;

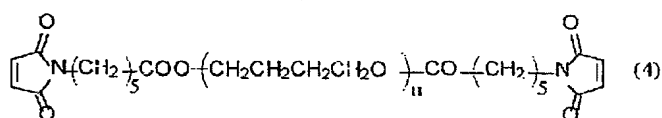
冷却管及び攪拌子を備えた容量100mlのナス型フラスコに、36%ホルムアルデヒド水溶液33.3g及びマレイミド19.4gを仕込み、100℃で1時間還流した。反応終了後、反応混合物を約25mlに濃縮することによって生成した沈殿物をろ別した。沈殿物を約120mlの2-プロパノールから再結晶させてN-ヒドロキシメチルマレイミドの白色結晶14.2gを得た。

【0176】(合成例1)ディーンスターク型分留器を備えた容量200mlのナス型フラスコに、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール(保土谷化学株式会社製の「PTGL1000」、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(以下、GPCと略記

する。)によるポリスチレン換算値:数平均分子量2,100、重量平均分子量5,000)20g、マレイミドカブロン酸9.8g、p-トルエンスルホン酸1.2g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.06g及びトルエン15mlを仕込み、32kPa、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物をトルエン200mlに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで1回洗浄した。有機相を濃縮して式(4)

【0177】

【化8】



【0178】で表わされるマレイミド誘導体Aの淡黄色液体18gを得た。

【0179】<マレイミド誘導体Aの物性値>

IR(赤外線吸収スペクトル):1733 1710cm<sup>-1</sup>(C=O)、830 696cm<sup>-1</sup>(C=C)

【0180】<sup>1</sup>H NMR(核磁気共鳴スペクトル)

(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):6.7ppm(s, 4H, -CH=CH-), 4.1ppm[t, 4H, -(C=O)-O-CH<sub>2</sub>-], 3.5ppm(t, 4H, N-CH<sub>2</sub>-), 3.3~3.5ppm(m, -O-CH<sub>2</sub>-), 2.3ppm(t, 4H, -CO-CH<sub>2</sub>-), 1.5~1.7ppm(m, -CH<sub>2</sub>-)

【0181】<sup>13</sup>C NMR(100MHz, CDCl<sub>3</sub>):

173ppm[-(C=O)-O], 171ppm(N-C=O), 134ppm(-CH=CH-), 69.1~70.8ppm(-O-CH<sub>2</sub>-), 37.5ppm(N-CH<sub>2</sub>-), 33.6ppm(-CH<sub>2</sub>-C=O), 34.0ppm, 24.3ppm, 23.0ppm(-CH<sub>2</sub>-),

【0182】元素分析(CHN):

計算値:C63.6%, H10.9%, N2.0%

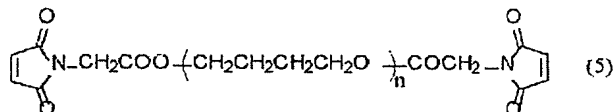
分析値:C64.5%, H9.70%, N2.0%

【0183】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算):数平均分子量1,400、重量平均分子量3,400

【0184】(合成例2)合成例1において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール(ビー・エー・エス・エフ・ジャパン社製の「ポリ(Poly)THF250」、GPCによるポリスチレン換算値:数平均分子量440、重量平均分子量470)5gを用い、マレイミドカブロン酸9.8gに代えて、マレイミド酢酸7.2gを用いた以外は、合成例1と同様にして、式(5)

【0185】

【化9】



【0186】で表わされるマレイミド誘導体Bの淡黄色液体5.2gを得た。

【0187】<マレイミド誘導体Bの物性値>

IR:1749 1717cm<sup>-1</sup>(C=O)、830 696cm<sup>-1</sup>(C=C)

【0188】<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>):

6.8ppm(s, 4H, -CH=CH-), 4.3ppm(s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-), 4.2ppm[t, -(C=O)-O-CH<sub>2</sub>-], 3.4~3.5ppm(m, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.6~1.7ppm(m, -CH<sub>2</sub>-)

【0189】<sup>13</sup>C NMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>):1

70ppm[N-(C=O)], 167ppm[-(C=O)-O], 135ppm(-CH=CH-), 64.5~70.9ppm(-O-CH<sub>2</sub>-), 38.7ppm(N-CH<sub>2</sub>-), 25.5~26.6ppm(-CH<sub>2</sub>-)

【0190】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算):数平均分子量730、重量平均分子量750

【0191】(合成例3)合成例1において、マレイミドカブロン酸9.8gに代えて、参考例2で得たマレイミド酢酸6.8gを用い、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分

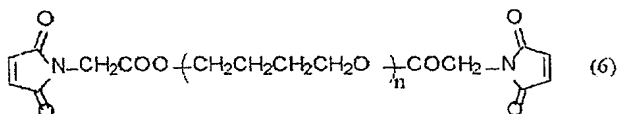


子量650のポリテトラメチレングリコール（保土谷化学株式会社製「PTG650SN」、GPCによるポリスチレン換算値：数平均分子量1,200、重量平均分子量1,600）13gを用いた以外は、合成例1と同

様に、式(6)

【0192】

【化10】



【0193】で表わされるマレイミド誘導体Cの淡黄色液体18gを得た。

【0194】＜マレイミド誘導体Cの物性値＞

IR: 1750 1719cm<sup>-1</sup> (C=O)、831 698cm<sup>-1</sup> (C=C)

【0195】<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.8ppm (s, 4H, -CH=CH-), 4.3ppm [s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-(C=O)-], 4.2ppm [t, 4H, -(C=O)-O-CH<sub>2</sub>-], 3.4ppm (m, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.6~1.7ppm (m, -CH<sub>2</sub>-)

【0196】<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170ppm [N-(C=O)], 167ppm [- (C=O)-O], 134ppm (-CH=CH-), 65.7ppm, 70.0~70.7ppm (-O-CH<sub>2</sub>-), 38.6ppm (N-CH<sub>2</sub>-), 25.4~26.5ppm (-CH<sub>2</sub>-)

【0197】元素分析 (CHN):

計算値: C61.3%, H8.27%, N3.03%

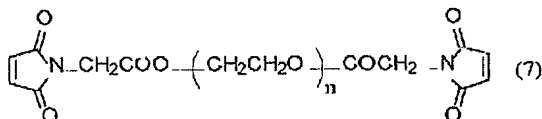
分析値: C58.3%, H7.50%, N1.80%

【0198】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリスチレン換算): 数平均分子量2,100、重量平均分子量2,500

【0199】(合成例4) 合成例1において、マレイミドカブロン酸9.8gに代えて、参考例2で得たマレイミド酢酸6.8gを用い、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分子量300のポリエチレングリコール (三洋化成社製「PEG 300」) 6gを用いた以外は、合成例1と同様に、式(7)

【0200】

【化11】



【0201】で表わされるマレイミド誘導体Dの淡黄色液体11gを得た。

【0202】＜マレイミド誘導体Dの物性値＞

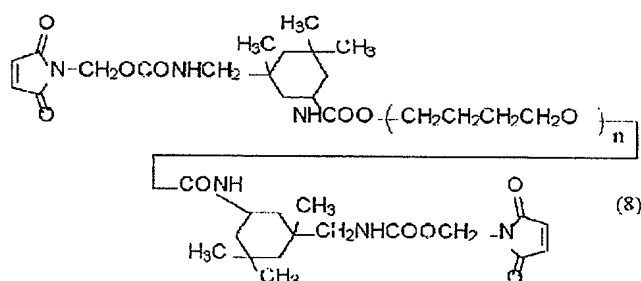
<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.8ppm (s, 4H, -CH=CH-), 4.3ppm [m, N-CH<sub>2</sub>-(C=O)-, -(C=O)-O-CH<sub>2</sub>-], 3.6~3.7ppm (m, -O-CH<sub>2</sub>-)

【0203】<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170ppm [N-(C=O)], 167ppm [- (C=O)-O], 135ppm (-CH=CH-), 64.9ppm, 68.8, 70.6ppm (-O-CH<sub>2</sub>-), 38.6ppm (N-CH<sub>2</sub>-)

【0204】(合成例5) 滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート8.9g、ジブチルチンジラウレート0.03g、2,6-tert-ブチルp-クレゾール0.06g及びメチルエチルケトン10mlを仕込み、窒素気流下60℃にて攪拌しながら、重量平均分子量1,000のテトラメチレングリコール（保土谷化学株式会社製の「PTGL1000」、GPCによるポリスチレン換算値：数平均分子量2,100、重量平均分子量5,000）20gを滴下ロートから1時間かけて滴下した。NCO%が理論値(5.40%)に達した後、同温度にて窒素気流下でN-ヒドロキシメチルマレイミド2.54gを1時間かけて加え、3時間後、赤外線吸収スペクトル (IR) でイソシアネート由来の2,250cm<sup>-1</sup>の吸収がなくなったことを確認した上で、反応を終了した。反応混合物を濃縮して式(8)

【0205】

【化12】



【0206】で表わされるマレイミド誘導体Eの淡黄色液体28gを得た。

【0207】＜マレイミド誘導体Eの物性値＞

IR: 1724 $\text{cm}^{-1}$  (C=O)、830 696 $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

【0208】 $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.8ppm (s, 4H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 5.5ppm [s, 4H,  $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}$ ], 4.0ppm [m, 4H,  $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ ], 3.4ppm (m,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 1.5~1.7ppm (m,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.8~1.1ppm (m,  $\text{CH}_3$ )

【0209】 $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 169ppm [ $\text{N}-(\text{C}=\text{O})$ ], 155ppm [ $\text{NH}-(\text{C}=\text{O})\text{O}$ ], 135ppm ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 69.1~70.8ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ )

【0210】元素分析 (CHN):

計算値: C 64.1%, H 8.91%, N 5.30%

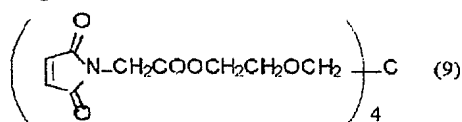
分析値: C 62.5%, H 9.26%, N 4.96%

【0211】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリスチレン換算): 数平均分子量3,400、重量平均分子量8,100

【0212】(合成例6) 合成例1において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド4変性物 (日本乳化剤社製の「PNT-40」) 3.5gを用い、マレイミドカプロン酸9.8gに代えて、マレイミド酢酸7.2gを用いた以外は、合成例1と同様にして、式(9)

【0213】

【化13】



【0214】で表わされるマレイミド誘導体Fの淡黄色液体5.2gを得た。

【0215】＜マレイミド誘導体Fの物性値＞

IR: 1750 1717 $\text{cm}^{-1}$  (C=O)、830 696 $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

【0216】 $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.8ppm (s, 4H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 4.2~

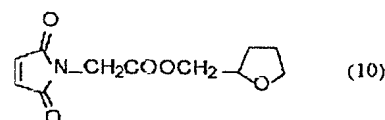
4.3ppm [m, 8H,  $\text{N}-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ ], 3.4~3.7ppm (m,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ),

【0217】 $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 170ppm [ $\text{N}-(\text{C}=\text{O})$ ], 167ppm [ $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$ ], 135ppm ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 64.9~68.8ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 38.6ppm ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ ),

【0218】(合成例7) 合成例1において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、テトラヒドロフルフリルアルコール (関東化学株式会社製) 7.1gを用い、マレイミドカプロン酸9.8gに代えて、マレイミド酢酸10.8gを用いた以外は、合成例1と同様にして、式(10)

【0219】

【化14】



【0220】で表わされるマレイミド誘導体Gの淡黄色液体8.1gを得た。

【0221】＜マレイミド誘導体Gの物性値＞

IR: 1733 1705 $\text{cm}^{-1}$  (C=O)、829 696 $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

【0222】 $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.8ppm (s, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 4.3ppm (t, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-$ ), 4.2ppm (m, 1H,  $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$ )

4.1ppm (t, 2H,  $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 3.7~3.9ppm (m, 2H,  $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 1.9~2.1ppm (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ )

【0223】 $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 170ppm ( $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ ), 167ppm ( $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ ), 135ppm ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 76.2ppm ( $-\text{COO}-\text{CH}_2-$ ), 68.5ppm ( $\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 67.6ppm ( $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$ ), 38.6ppm ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ ), 27.9ppm, 25.6ppm ( $-\text{CH}_2-$ ),

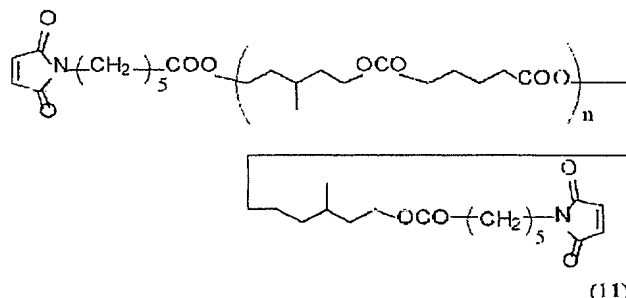
【0224】(合成例8) 合成例1において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20g

に代えて、数平均分子量1,000のポリメチルペンタ  
ンジオールアジベート(株式会社クラレ製の「クラポー  
ルP-1010」、GPCによるポリスチレン換算値:  
数平均分子量2,700、重量平均分子量4,700)

20gを用いた以外は、合成例1と同様にして、式(1  
1)

【0225】

【化15】



【0226】で表わされるマレイミド誘導体Hの淡黄色  
液体17gを得た。

【0227】<マレイミド誘導体Hの物性値>

IR: 1737 1709 $\text{cm}^{-1}$  (C=O)、828 69  
6 $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

【0228】 $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  
6.7ppm (s, 4H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 4.1~  
4.4ppm [m,  $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ ], 3.5  
ppm (t, 4H,  $\text{N}-\text{CH}_2-$ ), 2.1~2.4ppm  
[m,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-$   
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ], 1.2~1.9ppm [m,  $-\text{CH}_2-$ ,  
 $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ], 1.0~1.1ppm  
(m,  $-\text{CH}_3$ )

【0229】 $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  
172~173ppm [ $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$ ], 171ppm  
[ $\text{N}-(\text{C}=\text{O})$ ], 134ppm ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ),  
62.1ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 41.4ppm [ $\text{CH}_2-$   
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ], 38.2ppm ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ ), 3  
3.8~35.1ppm [ $-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})$ ], 24.  
3~30.1ppm ( $-\text{CH}_2-$ ), 26.5ppm [ $\text{CH}_2$   
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ ], 19.5~21.5ppm ( $-\text{CH}_3$ )

【0230】元素分析 (CHN):

計算値; C61.3%, H7.91%, N2.01%

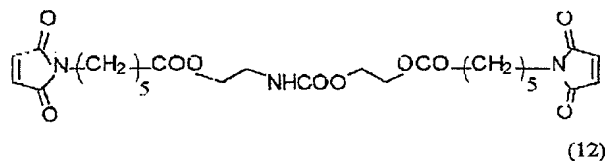
分析値; C58.7%, H7.70%, N1.70%

【0231】GPCによる分子量分布分析結果(ポリス  
チレン換算): 数平均分子量880、重量平均分子量  
1,100

【0232】(合成例9)滴下ロート、冷却管及び攪拌  
機を備えた容量200mlの4つ口フラスコに、エチレ  
ンカーボネート44gを仕込み、40℃で攪拌しなが  
ら、2-アミノエタノール30.5gを滴下した。同温  
で3時間反応した。反応物をディーンスターク型分留器  
を備えた容量300mlのナス型フラスコに移し、マレ  
イミドカブロン酸211g、p-トルエンスルホン酸4  
g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.2  
g及びトルエン100mlを仕込み、13kPa、60  
℃の条件で生成する水を除去しながら8時間攪拌しなが  
ら反応を続けた。反応混合物をトルエン200mlに溶  
解し、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和  
食塩水100mlで1回洗浄した。有機相を濃縮して式  
(12)

【0233】

【化16】



【0234】で表わされるマレイミド誘導体Iの淡黄色  
液体140gを得た。

【0235】<マレイミド誘導体Iの物性値>

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.7ppm  
(s, 4H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 5.3ppm [1H,  $-\text{NH}$ ],  
4.3ppm [m,  $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ ], 3.5~3.7ppm (m,  $\text{N}-\text{CH}_2-$ ,  $\text{O}-\text{C}$   
 $\text{H}_2-$ ), 3.4ppm (q, 2H,  $\text{OCONH}-\text{CH}$

$_2-$ ), 2.3ppm (m,  $-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ), 1.3  
~1.4ppm, 1.6~1.7ppm (m,  $-\text{CH}_2-$ )

【0236】 $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  
173, 171ppm [ $\text{C}=\text{O}$ ], 156ppm [ $\text{NH}-(\text{C}=\text{O})\text{O}$ ], 134ppm ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 62~6  
3, 69, 70ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 38, 41ppm ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ ), 34ppm ( $-\text{CH}=\text{C}$   
 $\text{H}-$ ), 24~28ppm ( $-\text{CH}_2-$ )

【0237】＜評価＞各実施例及び比較例で得た木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物について、以下の方法に従って紫外線硬化性、硬化時の臭気及び基材である木質材との密着性を評価し、その結果を表1～3に示した。

【0238】(1) 紫外線硬化性：ナラ合板（目止め、ステインなし）上に、各木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を30 $\mu$ m塗布した後、大気中で12kW/m高圧水銀ランプ（日本電池社製）を用いて、ランプ高さ15cm、コンベア速度10m/分の条件で紫外線を照射し、塗膜表面がタックフリーに達しているものを○、未硬化あるいはタックフリーに達していないものを△と評価した。なお、紫外線光量計UV1MAP（フュージョン社製）を用いて紫外線の光量を測定したところ、紫外線照射量は1800J/m<sup>2</sup>であった。

【0239】(2) 臭気：上記の硬化条件で、各木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させた直後の、塗膜の臭気を官能評価した。

【0240】(3) 密着性：上記の硬化条件で塗膜を作成した後、さらに上塗りとして、光重合開始剤としてイルガキュア184（チバガイギー社製）を3重量%含む、エポキシアクリレートV-5515（大日本インキ化学工業社製）を30 $\mu$ m塗布し、8kW/m高圧水銀ランプ（日本電池社製）を用いて、ランプ高さ15cm、コンベア速度10m/分の条件で紫外線を4回照射して硬化させ、試験片を作成した。その際の紫外線照射量は4800J/m<sup>2</sup>であった。試験片作成の翌日に、JIS-K5400に規定のXカットテープ法によって密着性を評価した。評価はJIS-K5400に従い、評価点数8以上のものを○、6～8のものを△、6未満のものを×、評価不能のものを－とした。

【0241】（実施例1～5）合成例1～5で得た式（4）～式（8）で表わされるマレイミド誘導体を木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物とした。

【0242】（比較例1）N-tert-ブチルマレイミド（TBM I：「シンセチック コミュニケーションズ（Synth. Comm.）」第20巻第1607～1610頁（1990年）に記載の化合物）を木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物とした。

【0243】（比較例2）N, N'-1, 12-ドデカメチレンビスマレイミド（「ポリマー・プレプリント（Polymer Preprints）」第37巻348～349頁（1996年）に記載の化合物）を、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物とした。この化合物は、固体であるため、酢酸エチルに溶解し、基板に塗布した後、80℃で15分間乾燥させてから紫外線を照射した。

【0244】

【表1】

	硬化性	臭気	密着性
実施例1	○	なし	△
実施例2	○	なし	○
実施例3	○	なし	△
実施例4	○	なし	○
実施例5	○	なし	○
比較例1	×	あり（強）	－
比較例2	×	なし	－

【0245】表1に示した結果から、本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合開始剤を使用していないにも係わらず、紫外線照射で容易に硬化し、均一で透明な塗膜を形成した。一方、比較例1～2で使用した既知のアルキルマレイミドやアルキレンビスマレイミドを用いた場合は、同量の紫外線を照射しても硬化せず、均一な塗膜を形成できないという欠点があることが明らかである。

【0246】（実施例6）合成例6で得た式（9）で表わされるマレイミド誘導体Fに、合成例7で得た式（10）で表わされるマレイミド誘導体Gを、全重量の20重量%となるように混合して、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0247】（実施例7）合成例2で得た式（5）で表わされるマレイミド誘導体Bに、合成例8で得た式（11）で表わされるマレイミド誘導体Hを、全重量の20重量%となるように混合して、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0248】（実施例8）合成例2で得た式（5）で表わされるマレイミド誘導体Bに、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（アイエスピーテクノロジーズ社製「ラビーキュア（Rapi-Cure）HBVE」）を、全重量の30、6重量%となるように混合して、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0249】（実施例9）ウレタントリアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製「アクリディックV-4260」）に、合成例2で得た式（5）で表わされるマレイミド誘導体Bを、全重量の30重量%となるように混合して、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0250】（実施例10）ウレタントリアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製「アクリディックV-4260」）に、合成例8で得た式（11）で表わされるマレイミド誘導体Iを、全重量の30重量%となるように混合して、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0251】（実施例11）ウレタントリアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製「アクリディックV-4260」）に、N, N'-4, 9-ジオキサ-1,

1,2-ビスマレイミドドデカン（「ポリマー・プレプリント（Polymer Preprints）」第37巻第348～349頁（1996年）に記載の化合物）を、全重量の30重量%となるように混合して、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0252】（実施例12）合成例2で得た式（5）で表わされるマレイミド誘導体Bに、アクリロイルモルフォリン（與人株式会社製「ACMO」）を、全重量の20重量%となるように混合して、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0253】（比較例3）ウレタントリアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製「アクリディックV-4260」）に、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（全重量の3重量%添加して木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0254】（比較例4）ウレタントリアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製「アクリディックV-4260」）に、N, N'-1, 12-ドデカメチレンビスマレイミド（「ポリマー・プレプリント（Polymer Preprints）」第37巻第348～349頁（1996年）に記載の化合物）を、全重量の20重量%となるように重混合して、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物とした。この組成物はワックス状固体であったため、酢酸エチルに溶解し、基板に塗布した後、80℃で15分間乾燥させてから紫外線を照射した。

【0255】

【表2】

	硬化性	臭気	密着性
実施例6	○	なし	○
実施例7	○	なし	△
実施例8	○	なし	△
実施例9	○	なし	○
実施例10	○	なし	○
実施例11	○	なし	△
実施例12	○	なし	○
比較例3	○	あり	×
比較例4	×	なし	—

【0256】表2に示した結果から、比較例3で用いた

アクリレートと慣用の光重合開始剤とからなる木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、本発明のマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物と比較して、硬化性は同等であるが、基板との密着性及び臭気が悪するという欠点があることが明らかである。また、既知のアルキレンビスマレイミドとアクリレートとの組成物の場合には均一、透明な塗膜を得ることができず、硬化性の点で欠点があることが明らかである。

【0257】（実施例13）ウレタントリアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製「アクリディックV-4260」）に、合成例2で得た式（5）で表わされるマレイミド誘導体B及びアクリロイルモルフォリン（與人株式会社製「ACMO」）を、それぞれ全重量の30重量%、20重量%となるように混合して、木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0258】（比較例5）ウレタントリアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製「アクリディックV-4260」）に、アクリロイルモルフォリン（與人株式会社製「ACMO」）を全重量の20重量%、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（全重量の3重量%添加して木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0259】

【表3】

	硬化性	臭気	密着性
実施例13	○	なし	○
比較例5	○	あり	○

【0260】表3に示した結果から、比較例5で使用した木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、本発明のマレイミド誘導体を含有する木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物と比較して、硬化性及び基板との密着性は同等であるものの、硬化時において臭気が発生するという欠点があることが明らかである。

【0261】

【発明の効果】本発明の木質材表面被覆用活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合開始剤の不在下であっても、通常の光照射量で硬化し、しかも、木質材表面に対して優れた密着性を示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AA01 AA03 AA08 AB03 AB06  
AB07 AB08 AB15 AB16 AB18  
AB19 AB23 AB24 AB25 AB26  
AB28 AB32 AC01 AC02 AC03  
AC04 AC05 AC06 AC09 AE01  
AE02 AE03 AE04 AE05 AF05  
AG01 AG04 AG05 AG12 AG13  
AG14 AG15 AG23 AG24 AG27  
AG32 AH03 AJ01 AJ08 BA01  
BA04 BA07 BA08 BA10 BA11  
BA13 BA14 BA16 BA17 BA19  
BA20 BA21 BA23 BA24 BA26  
BA27 CA02 CA03 CA04 CA06  
CA07 CA08 CA10 CA14 CA16  
CA18 CA19 CA36 CB10 CC05  
CD08  
4J038 FA012 FA021 FA112 FA252  
FA261 FA262 FA271 FA272  
FA282 GA02 MA14 PA17  
PC06  
4J100 AE02Q AE03Q AE09Q AE10Q  
AE69Q AE70Q AE76Q AL02Q  
AL03Q AL04Q AL05Q AL08Q  
AL09Q AL62Q AL66Q AL67Q  
AM17Q AM21Q AM24Q AM43Q  
AM45Q AM47P AM47Q AM48Q  
AM49Q AM55P AM59P BA02P  
BA02Q BA03Q BA05Q BA07P  
BA07Q BA08Q BA15P BA21P  
BA21Q BA22P BA22Q BA29Q  
BA31Q BA34P BA37Q BA39Q  
BA42Q BB01Q BB03Q BB18Q  
BC02Q BC03Q BC04Q BC07Q  
BC08Q BC12Q BC43Q BC53Q  
BC54Q BC75Q BC79Q CA01  
CA04 JA01